

⑪ 公開特許公報 (A)

昭64-57261

⑤Int.Cl.

D 03 G 5/06

識別記号

3 1 8

3 1 5

府内整理番号

A-7381-2H

D-7381-2H

⑪公開 昭和64年(1989)3月3日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑩発明の名称 光導電性被膜およびそれを用いた電子写真感光体

⑪特願 昭62-214822

⑪出願 昭62(1987)8月28日

⑩発明者 石橋 節雄 東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプス電気株式会社内

⑪出願人 アルプス電気株式会社 東京都大田区雪谷大塚町1番7号

⑪代理人 弁理士 志賀 正武 外2名

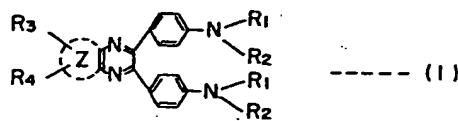
明細書

1. 発明の名称

光導電性被膜およびそれを用いた
電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

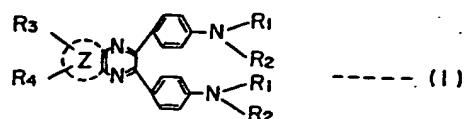
(1) 下記一般式(1)で示される化合物を少なくとも一種類含有することを特徴とする光導電性被膜。



(式中、R₁～R₄は、水素原子、無置換または置換基を有する直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、無置換または置換基を有するアリール基、無置換または置換基を有するアラルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基等の一つの有機残基を表わし、R₁～R₄は互いに同じでも異っていてもよい。R₁とR₂は互いに結合

して、Nを含む環を形成してもよい。またR₃とR₄は、互いに結合して環を形成してもよい。Zはピラシン環と縮環した置換または無置換の芳香族環もしくは複素環を形成するのに必要な原子團を表わす。)

(2) 導電性支持体の上に、下記一般式(1)で示される化合物を少なくとも一種類含有する光導電性被膜を有する感光層を設けたことを特徴とする電子写真感光体。



(式中、R₁～R₄は、水素原子、無置換または置換基を有する直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、無置換または置換基を有するアリール基、無置換または置換基を有するアラルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基等の一つの有機残基を表わし、R₁～R₄は互いに同じでも異っていてもよい。R₁とR₂は互いに結合

して、Nを含む環を形成しても良い。またR₁とR₂は、互いに結合して環を形成しても良い。Zはピラシン環と縮合した置換または無置換の芳香族環もしくは複素環を形成するのに必要な原子閉を表わす。)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、新規な有機光導電性化合物を含有する光導電性被膜およびそれを用いた電子写真感光体に関するものである。

(従来技術とその問題点)

電子写真感光体としては、セレン、酸化亜鉛、
硫化カドミウム等の無機光導電性化合物を主成分
として含有する感光層を有するものが広く知られ
ていた。しかし、これらは、熱安定性、耐久性等
の特性上必ずしも満足し得るものではなく、さら
に、高性を有するために製造上、取扱い上にも問
題があった。

一方、有機光導電性化合物を主成分とする感光層を有する電子写真感光体は、製造が比較的容易

であること、安価であること、取扱いが容易であること、また、○にセレン感光体に比べ熱安定性が優れていること、などの多くの利点を有するので、近年、注目を集めている。このような有機光導電性化合物としては、ポリ-N-ビニルカルバゾールが最もよく知られており、これと2,4,7-トリニトロ-9-フルオレン等のルイス酸とから形成される電荷移動錯体を主成分とする感光層を有する電子写真感光体が既に実用化されている。

また、光導電体の電荷発生機能と、電荷輸送機能とを、それぞれ別個の物質に分担させるようにした積層タイプあるいは分散タイプの機能分離型感光層を有する電子写真感光体が知られており、例えば無定形セレン薄膜からなる電荷発生層と、ポリ-N-ビニルカルバゾールを主成分として含有する電荷輸送層とからなる感光層を有する電子写真感光体が既に実用化されている。

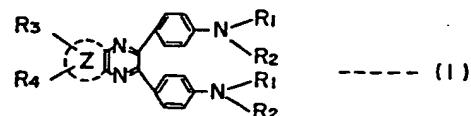
さらに、上記機能分離型感光層を有する電子写真感光体において、電荷発生物質および電荷輸送物質の両方を有機光導電性化合物にする試みもな

いのが現状である。

本発明の目的は、新規な有機光導電性化合物を採用することにより、高感度な光導電性被膜およびそれを用いた電子写真感光体を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明による光導電性被膜は、下記一般式(1)で示される化合物を少なくとも一種類含有することを特徴とする。



(式中、R₁～R₄は、水素原子、無置換または置換基を有する直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、無置換または置換基を有するアリール基、無置換または置換基を有するアラルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基等の一価の有機残基を表わし、R₁～R₄は互いに同じでも異っていてもよい。R₁とR₂は互いに結合

されている。この場合、電荷発生物質としては、アゾ色素、フタロシアニン色素、アントラキノン色素、ペリレン色素、シアニン色素、チアビリリウム色素、スクエアリウム色素などが知られている。また、電荷輸送物質としては、アミン誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリフェニルメタン誘導体などが知られている。

これらの電荷発生物質および電荷輸送物質は、それ自身被膜形成能を有さない場合には、各種の結着剤中と併用され、それによって被膜が形成されている。そして、導電性支持体上に電荷発生物質を有する層と、電荷輸送物質を有する層とを積層してなる電子写真感光体、あるいは電荷発生物質と電荷輸送物質とを分散させた状態で含有する層を形成してなる電子写真感光体が知られている。

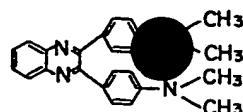
しかしながら、このように電荷発生物質として有機光導電性化合物を用いた電子写真感光体は、無機光導電性化合物を用いたものと比べると、未だ光導電性の感度が低く、かつ、耐久性の点でも劣っているため、実用化可能なものは極めて少な

して、Nを含む環を形成しても良い。またR₃とR₄は、互いに結合して、環を形成しても良い。Zはピラジン環と縮環した置換または無置換の芳香族環もしくは複素環を形成するのに必要な原子團を表わす。)

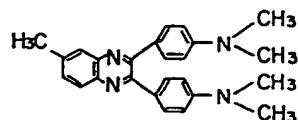
また、本発明による電子写真感光体は、導電性支持体の上に、前記一般式(1)で示される化合物を少なくとも一種類含有する光導電性被膜を有する感光層を設けたことを特徴とする。

これまでに前記一般式(1)で示される化合物を電子写真用光導電性化合物として用いた試みはなく、本発明者は、この顔料を電子写真用光導電性化合物、特に電荷輸送物質として用いることにより、優れた感度を有する電子写真感光体が得られることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

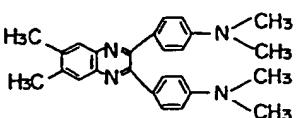
一般式(1)で示される化合物の具体例としては、例えば次のようなものが挙げられる。



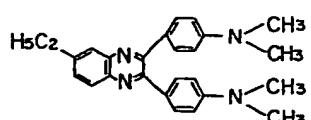
----- (2)



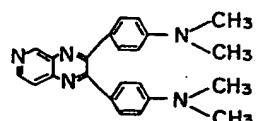
----- (3)



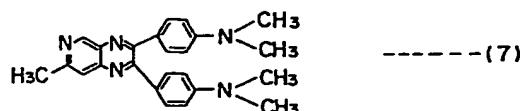
----- (4)



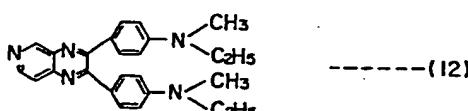
----- (5)



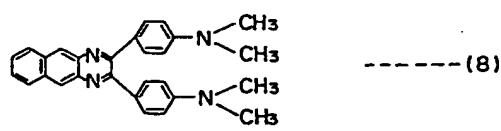
----- (6)



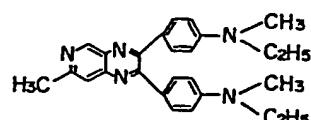
----- (7)



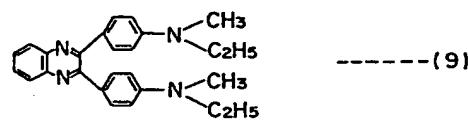
----- (12)



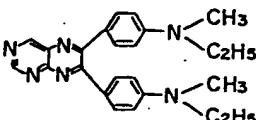
----- (8)



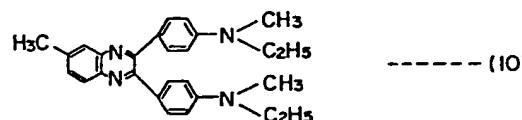
----- (13)



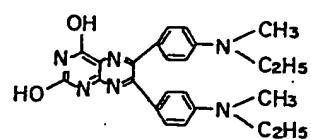
----- (9)



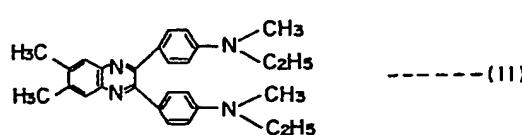
----- (14)



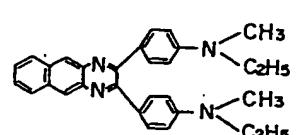
----- (10)



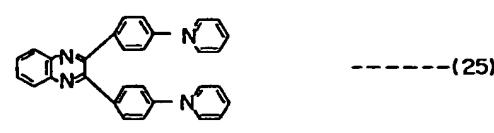
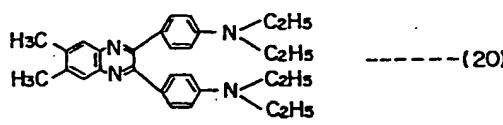
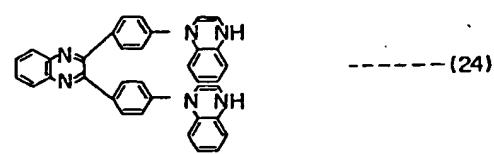
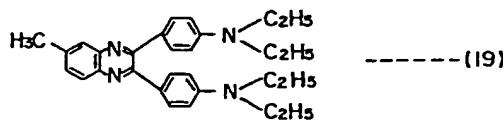
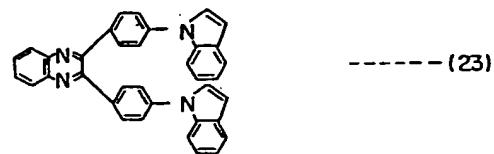
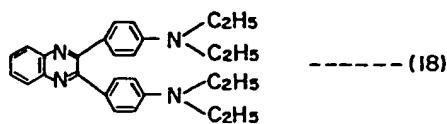
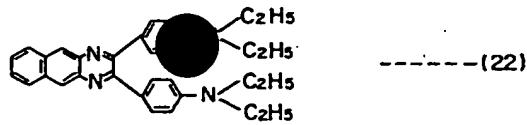
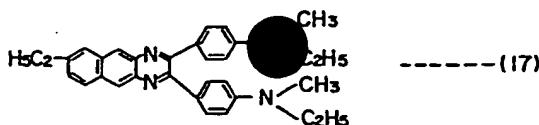
----- (15)



----- (11)



----- (16)



前記一般式(1)で示される化合物は、例えば別紙に示すような反応式によって合成できる。なお、別紙において、式中の記号は、前記一般式(1)中の記号と同じ意味である。この合成法の

詳解は、CELAL TÜZÜN et al., Org. Synth., V, 111 (1973)に記載されている。

本発明の電子写真感光体は、前記一般式(1)で示される有機光導電性化合物を電荷発生物質として用いるもので、例えば次のような構成とすることができる。

第1図または第2図に示すように、導電性支持体1上に、電荷発生物質を主成分とする電荷発生層2と、電荷輸送物質を主成分とする電荷輸送層3との複合体よりなる感光層4を設ける。第1図は電荷発生層2の上に電荷輸送層3を設けた例であり、第2図は電荷輸送層3の上に電荷発生層2を設けた例である。

第3図または第4図に示すように、導電性支持体1上に、上記と同様な感光層4を中間層5を介して設ける。

第5図または第6図に示すように、電荷輸送物質を主成分とする層6中に、微粒子状の電荷発生物質7を分散してなる感光層4を、導電性支持体1上に直接、あるいは中間層5を介して設ける。

導電性支持体1としては、金属板あるいは導電性ポリマー、酸化インジウム等の導電性化合物もしくはアルミニウム、パラジウム、金等の金属薄膜を塗布、蒸着またはラミネートして導電化した紙、プラスチックなどが用いられる。

電荷発生物質2は、前記一般式(1)で示される電荷発生物質をボールミル、ホモミキサー、サンドミル、コロイドミル等によって分散媒中で微粒子状とし、必要に応じて接着剤と混合分散して得られる分散液を塗布するか、または電荷発生物質を溶媒中で接着剤に溶かし込ませて得られる溶液を、浸漬法、スプレー法、スピナー法などの方法で、塗布することで形成することができる。

この場合、接着剤としては、例えばフェノール樹脂、ポリエステル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリバブチド樹脂、セルロース樹脂、ポリビニルビロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリ塩化ビニル樹脂、澱粉類、ポリビニルアルコール、アクリル系共重合体樹脂、メタクリル系共重合体樹脂、シリコーン樹脂、ポリア

クリロニトリル系共重合樹脂、ポリアクリルアミド、ポリビニルブチル等が使用できる。

なお、電荷発生層2は、前記一般式(1)で示される化合物を真空蒸着などの方法によって薄膜化して形成することもできる。

電荷輸送層3は、電荷輸送物質を上記と同様な接着剤中に分散もしくは溶解して塗布することにより形成できる。本発明において、電荷輸送物質は、特に限定されないが、例えばアミン誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリフェニルメタン誘導体などが使用できる。

なお、導電性支持体1と感光層4との間に配置される中間層5は、バリヤー機能と接着機能とを付与するものであり、例えばカゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、エチレンーアクリル酸コポリマー、ポリアミド(ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、共重合ナイロン、アルコキシメチル化ナイロンなど)、ポリウレタン、ゼラチン、酸化アルミニウムなどで形成することができる。

種類を用い、それぞれ5重量部とビスフェノールAのポリカーボネート5重量部を、モノクロルベンゼン70重量部に溶解し、これを前記電荷発生層の上に、乾燥後の膜厚が20μmとなるようにドクターブレードを用いて塗布し、乾燥して電荷輸送層を形成した。

このようにして得た6種類の電子写真感光体について、静電気帯電試験装置(川口電気製、EPA-8100型)を用いて、スタチック方式で-6KVでコロナ帶電させ、続いて5秒間暗減衰を観測し、照度15luxの5秒間露光で光減衰を観測して、光電気特性を評価した。こうして測定した初期帶電電位(V₀)、感度(E_{1/2})、残留電位(V_r)の結果を下記第1表に示す。

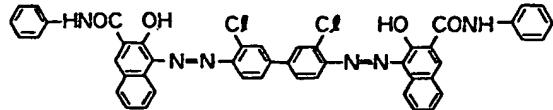
さらに、電荷輸送物質を主成分とする層6中に、微粒子状の電荷発生物質7を分散してなる感光層4は、電荷輸送物質を上記のような接着剤中に分散もしくは溶解し、さらに電荷発生物質を分散させた液を塗布することによって形成することができる。

(実施例)

実施例1~6

アチラール樹脂2重量部をイソアロビルアルコール100重量部で溶かした溶液に、下に示すビスアゾ顔料5重量部をポールミルで粉碎したものを加えて分散させ、塗工液を調製した。そして、塗工液を50μmのNブレート上に、乾燥後の膜厚が0.3μmとなるようにドクターブレードを用いて塗布し、乾燥して電荷発生層を形成した。

(ビスアゾ顔料)



次に具体例に示したヒドラゾン化合物のうち6

第1表

| 実施例 | 化合物 | V ₀ (-V) | 感度 | V _r |
|-----|------|------------------------|----|----------------|
| 1 | (1) | 660 | ○ | 0 |
| 2 | (5) | 630 | △ | 15 |
| 3 | (11) | 760 | ○ | 0 |
| 4 | (12) | 810 | ○ | 0 |
| 5 | (16) | 800 | ○ | 10 |
| 6 | (20) | 740 | ○ | 10 |

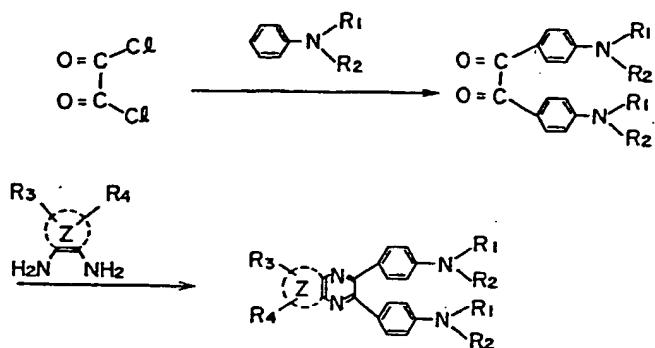
ただし感度は、○=良好、△=普通、×=悪いを示す。

(発明の効果)

以上説明したように、本発明によれば、一般式(1)で示される斬新な有機光導電性化合物を用いることにより、高感度の光導電性を有する光導電性被膜およびそれを用いた電子写真感光体を構成することができる。したがって、本発明は、電子写真複写機、レーザービームプリンター、LEDプリンター、CRTプリンタなどの電子写真応用分野全般に広く適用することができる。

4. 図面の簡単な説明

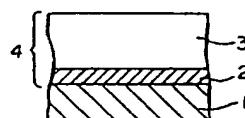
第1図、第2図、第3図、第4図、第5図および第6図は本発明による電子写真感光体の断面構成のそれぞれ異なる具体例を示す断面図である。



出願人 アルプス電気株式会社

代表者 片岡勝太郎

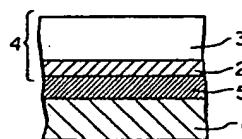
第1回



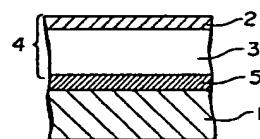
第2回



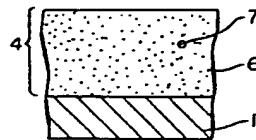
第3図



第4図



第5図



第6回

